

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004403

International filing date: 08 March 2005 (08.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-065556  
Filing date: 09 March 2004 (09.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 9 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 6 5 5 5 6

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 0 6 5 5 5 6  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): トヨタ自動車株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 1034908  
【提出日】 平成16年 3月 9日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 B01D 53/94  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
    【氏名】 平林 武史  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
    【氏名】 久野 央志  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
    【氏名】 三浦 真秀  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003207  
    【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100099759  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 青木 篤  
    【電話番号】 03-5470-1900  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100077517  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 石田 敬  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100087413  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 古賀 哲次  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100123593  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 関根 宣夫  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100082898  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 西山 雅也  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 008268  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0306635

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

アルミナ及びシリカの少なくとも一方とセリアとを含有する金属酸化物粒子、及び前記金属酸化物粒子に担持された貴金属、  
を含み、且つ前記金属酸化物粒子が、セリアのモル数よりもアルミナ及びシリカのモル数の合計が多い中心部と、アルミナ及びシリカのモル数の合計よりもセリアのモル数が多い表面層とを有する、排ガス浄化触媒。

【請求項 2】

前記金属酸化物粒子が、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルとセリアゾルとを含有する溶液から形成される、請求項 1 に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 3】

前記金属酸化物粒子が 5 0 0 n m 以下の粒子径を有する、請求項 1 又は 2 に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 4】

前記貴金属が白金である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 5】

セリアのモル数よりもアルミナ及びシリカのモル数の合計が多い中心部と、アルミナ及びシリカのモル数の合計よりもセリアのモル数が多い表面層とを有する金属酸化物粒子。

【請求項 6】

アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルとセリアゾルとを含有する溶液を調製すること、

前記溶液の p H を、セリアゾルの等電点よりも、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルの等電点に近づけること、並びに

前記溶液からゾルを凝集させて凝集物を作ること、  
を含む、セリアのモル数よりもアルミナ及びシリカのモル数の合計が多い中心部と、アルミナ及びシリカのモル数の合計よりもセリアのモル数が多い表面層とを有する金属酸化物粒子の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化触媒並びに、金属酸化物粒子及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、内燃機関から排出される排ガス中の成分を浄化するための排ガス浄化触媒、並びに排ガス浄化触媒の担体として好適な金属酸化物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車エンジン等の内燃機関からの排ガス中には、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素 ( $\text{CO}$ )、炭化水素 ( $\text{HC}$ ) 等が含まれており、これらの物質は排ガス浄化触媒によって浄化されてから、大気中に放出されている。ここで使用される排ガス浄化触媒の代表的なものとしては、白金 ( $\text{Pt}$ )、ロジウム ( $\text{Rh}$ )、パラジウム ( $\text{Pd}$ ) 等の貴金属をγ-アルミナ等の多孔質金属酸化物担体に担持した三元触媒が知られている。

【0003】

三元触媒の作用によって  $\text{CO}$  及び  $\text{HC}$  の酸化、並びに  $\text{NO}_x$  の還元が効率的に進行するためには、内燃機関の空燃比が理論空燃比 (ストイキ) であることが必要である。燃料に対して空気が多い条件 (リーン) 又は空気に対して燃料が多い条件 (リッチ) で内燃機関が運転された場合は、三元触媒はその浄化能力を充分発揮できない。

【0004】

そこで、排ガス中の酸素濃度の変動を吸収して三元触媒の排ガス浄化能力を高めるために、排ガス中の酸素濃度が高い場合には酸素を吸蔵し、また排ガス中の酸素濃度が低い場合には酸素を放出する酸素吸蔵能 (OSC 能) を有する材料を、排ガス浄化触媒で用いることが行われている。OSC 能を有する材料として代表的なものは、セリア ( $\text{CeO}_2$ ) である。

【0005】

このセリアの OSC 能は、セリアをジルコニアとともに使用して、セリア-ジルコニア複合酸化物とすると改良されることが知られている (特許文献 1～5 参照)。このようにセリアを複合酸化物化することはセリアの耐熱性を改良するが、まだ十分な耐熱性が得られるわけではない。

【0006】

特許文献 6 ではセリア-ジルコニア複合酸化物の耐熱性を改良するために、ジルコニア源として水酸化ジルコニウムを使用している。

【0007】

【特許文献 1】 特開平 8-103650 号公報

【特許文献 2】 特開平 8-109020 号公報

【特許文献 3】 特開平 8-109021 号公報

【特許文献 4】 特開 2000-319019 号公報

【特許文献 5】 特開 2001-89143 号公報

【特許文献 6】 特開平 10-194742 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明では、OSC 能と改良された耐熱性とを有する排ガス浄化触媒及び金属酸化物粒子、並びにこの金属酸化物粒子の製造方法を提供する。

【0009】

最近の研究によれば、セリアは OSC 能を有するだけでなく、白金との親和性が強く、それによってセリア上に担持された白金の粒成長 (シンタリング) 及びそれによる排ガス浄化能力の低下を抑制することが分かった。従って従来のようにセリア-ジルコニア複合金属酸化物の形でセリアを利用した場合には、白金は、複合金属酸化物表面のセリア及びジルコニアの両者の上に無秩序に担持されるので、セリアによる白金のシンタリング防止

能力が十分に発揮されていない。

【0010】

従って本発明では、白金のシンタリング防止効果と耐熱性とOSC能とを併せ持つ排ガス浄化触媒及び金属酸化物粒子、並びにこの金属酸化物粒子の製造方法を提供する。

【0011】

尚、これらの問題は、本願出願人の特願2002-312744号（本願出願時において未公開）で、セリア表面を有するジルコニア粒子を提供することによっても部分的に解決されている。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の排ガス浄化触媒は、アルミナ及びシリカの少なくとも一方とセリアとを含有する金属酸化物粒子、及びこの金属酸化物粒子に担持された貴金属、特に白金を含み、且つこの金属酸化物粒子が、セリアのモル数よりもアルミナ及びシリカのモル数の合計が多い中心部と、アルミナ及びシリカのモル数の合計よりもセリアのモル数が多い表面層とを有する。この本発明の排ガス浄化触媒の金属酸化物粒子は特に、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルとセリアゾルとを含有する溶液から形成される。またこの金属酸化物粒子は特に、500nm以下の粒子径を有する。

【0013】

これによれば、アルミナ及びシリカの少なくとも一方に富む中心部によって、セリアによるOSC能を有する排ガス浄化触媒の耐熱性が改良される。

【0014】

また本発明の排ガス浄化触媒で使用される貴金属が白金である場合、本発明の排ガス浄化触媒は、セリア表面によって得られる白金のシンタリング防止効果と、アルミナ及びシリカの少なくとも一方に富む中心部によって得られる耐熱性と、セリアによるOSC能とを併せ持つことができる。

【0015】

本発明の金属酸化物粒子は、セリアのモル数よりもアルミナ及びシリカのモル数の合計が多い中心部と、アルミナ及びシリカのモル数の合計よりもセリアのモル数が多い表面層とを有する。この本発明の金属酸化物粒子は特に、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルとセリアゾルとを含有する溶液から形成される。またこの金属酸化物粒子は特に、500nm以下の粒子径を有する。

【0016】

これによれば、アルミナ及びシリカの少なくとも一方に富む中心部によって、セリアによるOSC能を有する金属酸化物粒子の耐熱性を改良することができる。また本発明の金属酸化物粒子に白金を担持する場合、セリア表面によって得られる白金のシンタリング防止効果と、アルミナ及びシリカの少なくとも一方に富む中心部によって得られる耐熱性と、セリアによるOSC能とを併せ持つことができる。

【0017】

セリアのモル数よりもアルミナ及びシリカのモル数の合計が多い中心部と、アルミナ及びシリカのモル数の合計よりもセリアのモル数が多い表面層とを有する金属酸化物粒子を製造する本発明の方法は、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルとセリアゾルとを含有する溶液を調製すること、この溶液のpHを、セリアゾルの等電点よりも、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルの等電点に近づけること、特にアルミナ及びシリカの等電点±2以内、好ましくは少なくとも±1以内、より好ましくは±0.5以内に調節すること、並びにこの溶液からゾルを凝集させて凝集物を作ることを含む。

【0018】

これによれば、セリアのモル数よりもアルミナ及びシリカのモル数の合計が多い中心部と、アルミナ及びシリカのモル数の合計よりもセリアのモル数が多い表面層とを有する金属酸化物粒子を、特に微細な寸法で、製造できる。

【発明の効果】

#### 【0019】

本発明によれば、改良された耐熱性とOSC能を有する排ガス浄化触媒及び金属酸化物粒子、並びにこの金属酸化物粒子の製造方法を提供される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0020】

本発明の排ガス浄化触媒で使用される金属酸化物粒子は、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルとセリアゾルとを含有する溶液を調製し、この溶液のpHを、例えば酸又はアルカリの添加によって、セリアゾルの等電点よりも、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルの等電点に近づけ、そして例えばこの溶液を濃縮することによって、この溶液からゾルを凝集させて凝集物を作ることを含む方法によって得ることができる。この凝集物を更に乾燥及び焼成して本発明の金属酸化物粒子を得ることができる。

#### 【0021】

このようにして得られる本発明の金属酸化物粒子は、大きい表面積を得るために小さい粒度を有することが好ましく、例えば500nm以下、200nm以下、100nm以下、又は50nm以下の粒子径を有する。またこのように金属酸化物粒子が微細であり、セリアに富む層が薄くなることによって、OSC能及び耐熱性が良好に改良される。

#### 【0022】

本発明の金属酸化物粒子は、アルミナ及び／又はシリカの粒子をセリアゾル及び／又はセリアの塩溶液と混合し、乾燥及び焼成等して、この金属酸化物粉末の周りにセリアをコートしても得ることができる。しかしながら、アルミナ及び／又はシリカ等の金属酸化物粒子の周囲にセリアをコートする場合、一般的に入手できる金属酸化物粒子は数 $\mu$ m以上の大きさを有するので、この金属酸化物粒子の周囲にセリアをコートすると、得られる金属酸化物粒子も平均粒子径が数 $\mu$ m以上の大きさになる。

#### 【0023】

これに対して、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルとセリアゾルとを含有する溶液を用いて本発明の金属酸化物粒子を製造する場合、平均粒子径が極めて小さい微粒子を作ることができる。この金属酸化物粒子表面に貴金属を担持した場合、貴金属を高分散状態で担持できる。例えば実際に原料として用いたゾルが5nm程度の平均粒子径を有する場合、本発明の方法によって合成される金属酸化物粒子の平均粒子径は50nm以下にできるのに対し、金属酸化物の固まりを粉砕して製造された金属酸化物粒子は一般に1 $\mu$ m以上の平均粒子径を有する。

#### 【0024】

本発明の金属酸化物粒子の製造方法では、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルとセリアゾルとを含有する溶液のpHを、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルの等電点に近づける。これによれば、アルミナ及びシリカの少なくとも一方のゾルの粒子表面のゼータ電位が小さくなり、粒子間の電気的な反発が小さくなってゾルが凝集しやすくなる。このときに溶液のpHがセリアゾルの等電点と離れていると、セリアゾルは大きいゼータ電位を有し、粒子間の電気的な反発によってゾル粒子が凝集しにくい。

#### 【0025】

従ってこの状態で、例えば金属酸化物の溶液を濃縮してゾルを凝集させると、アルミナ及び／又はシリカゾルが凝集してアルミナ及び／又はシリカ粒子(1)を形成し、その後で、これらの粒子の表面にセリア(2)が堆積する。このようにして得られた金属酸化物粒子を乾燥及び焼成すると、中心部(1)にアルミナ及び／又はシリカが多く、且つ表面層(2)にセリアが多い金属酸化物粒子を得ることができる。このような本発明の方法によってゾルの凝集から得られる金属酸化物粒子は、小さい粒子径を有することができ、例えば500nm以下、200nm以下、100nm以下、又は50nm以下の粒子径を有するようにできる。

#### 【0026】

本発明の排ガス浄化用触媒は、本発明の金属酸化物粒子である担体に貴金属を担持して製造することができる。ここで担持させる貴金属としては、Pt、Rh、Pd、Ir及び

Ruを挙げることができるが、セリアは白金に対して高い親和性を有し、白金のシンタリングを防止するので、白金を担持することが特に好ましい。金属酸化物粒子への貴金属の担持量は一般的に、金属酸化物粒子に対して0.01～5質量%であり、特に0.1～2質量%である。

#### 【0027】

本発明の金属酸化物粒子の製造に使用されるアルミナゾル、シリカゾル及びセリアゾルにおける用語「ゾル」は、液体、例えば水、アルコール、又はアセチルアセトン等の有機分散媒、特に水に分散された金属酸化物又は金属水和物のコロイドであって、分散媒を除去し、焼成することによって、その金属の酸化物を生成する物質を意味する。具体的なゾルとしては、これらの金属のアルコキシド、アセチルアセトナート、酢酸塩、及び硝酸塩などを溶液中で加水分解及び縮合して得られた物質を例示することができる。これらのゾルは、公知の材料であり、市販されているものを入手することができる。

#### 【0028】

ゾルの等電点は、JIS R1638に記載されている電気泳動顕微鏡法の1つであるストップウォッチ法に準拠して測定することができる。

#### 【0029】

原料ゾルのpHの調節は、任意の酸又はアルカリを添加することによって行うことができるが、酸としては珪酸、例えば硝酸及び／又は塩酸が好ましい。アルカリとしては、アンモニア水、及び／または水酸化ナトリウムが好ましい。

#### 【0030】

通常、市販されている金属酸化物のゾルは、金属酸化物が凝集しないpHに調節されている。すなわち市販のゾルは、そのゾルの等電点から離れたpHを有し、それによってゾルが沈殿を生成しないようにされているのが一般的である。

#### 【0031】

アルミナ及び／又はシリカを原料ゾルから沈殿させる場合、pHをアルミナ及び／又はシリカゾルの等電点に一致させることが好ましいが、実際の操作上、これはきわめて困難である。従って原料ゾルのpHは、セリアゾルの等電点よりも、アルミナ及び／又はシリカゾルの等電点に近い値に調製すればよく、例えばアルミナ及び／又はシリカゾルの等電点±2.0以内、好ましくは±1.0以内、より好ましくは±0.5以内に調節することができる。

#### 【0032】

原料ゾルのpHの調節は、pHメーターで原料ゾルのpHを測定しながら、酸又はアルカリを原料ゾルに添加する方法、あらかじめサンプリングした原料ゾルを用いてpH調節に必要な酸又はアルカリの量を測定し、それをもとに計算で求めた量の酸又はアルカリを原料ゾル全体に添加する方法等によって行うことができる。

#### 【0033】

本発明の金属酸化物粒子は、アルミナ及びシリカの少なくとも一方とセリアとを含むが、これら以外の1又は複数の金属酸化物を更に含むことができる。例えば本発明の金属酸化物粒子は、アルミナ及び／又はシリカゾルとセリアゾルの他に、これら以外の金属のゾル及び／又は塩を更に含有する溶液から得ることができる。このAl、Si及びCe以外の金属としては、s-ブロック金属、d-ブロック金属、p-ブロック金属、及びf-ブロック金属からなる群から任意に選択することができ、具体的には、Na、K、Mg、Ca、Ba、Sr、La、Y、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Ti、Zr、Sn、Mn、Fe、Co、Ni、Cr、Nb、Cu、V、Mo、W、Zn、及びTaを例示できる。

#### 【0034】

本発明で用いるアルミナ及び／又はシリカゾル、セリアゾル、並びにその他の金属の塩及び／又はゾルの混合比は、任意に定めうる。本発明の金属酸化物粒子中の(A1+Si):Ceのモル比は、耐熱性を維持するためには同程度であることが好ましく、例えば1:0.5～0.5:1、1:0.8～0.8:1、又は約1:1とすることができる。また本発明の金属酸化物粒子がAl、Si及びCe以外の金属を含有する場合には、本発明



の金属酸化物粒子中の（ $\text{Al} + \text{Si} + \text{Ce}$ ）：その他の金属のモル比は、 $5 : 1 \sim 20 : 1$ 、 $8 : 1 \sim 10 : 1$ 、又は約  $9 : 1$  とすることができる。

#### 【0035】

原料ゾルからの分散媒の除去及び乾燥は、任意の方法及び任意の温度で行うことができるが、例えば原料ゾルを  $120^\circ\text{C}$  のオーブンに入れ、分散媒を除去及び乾燥をすることができる。

#### 【0036】

原料ゾルから分散媒を除去し、乾燥されて得られた原料を焼成して、金属酸化物粒子を調製することができる。焼成は、金属酸化物合成において一般的に用いられる温度、例えば  $500^\circ\text{C}$  以上（例えば  $500 \sim 1100^\circ\text{C}$ ）で行うことができる。

#### 【0037】

本発明の金属酸化物粒子は、X線光電子分光分析（XPS）によって測定したときに、金属酸化物粒子の表面の  $55\text{mol}\%$  超、特に  $70\text{mol}\%$  超、より特に  $80\text{mol}\%$  超がセリアで覆われているようにすることができる。

#### 【0038】

本発明の排ガス浄化用触媒は、モノリス担体、例えばセラミック製ハニカムにコートして用いることもできる。

#### 【0039】

以下、実施例に基づいて本発明を更に説明する。

#### 【実施例】

#### 【0040】

【実施例1】  $\text{Pt}$ （2重量%）／ $\text{CeO}_2$ 表面 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒

$\text{CeO}_2$ を15重量%含むセリアゾルと、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を10重量%含むアルミナゾルを、 $\text{Ce}$ と $\text{Al}$ とのモル数の比が  $1 : 1$  になるようにして混合して原料ゾルを得た。ここでは、アルミナゾルの等電点が約4.2、セリアゾルの等電点が約7.7であった。

#### 【0041】

この原料ゾルに硝酸を滴下してpHを4にし、 $120^\circ\text{C}$ で24時間乾燥して、得られた生成物を  $700^\circ\text{C}$ で5時間焼成した。このようにして得られた金属酸化物を水に分散させ、ここにジニトロジアンミン白金溶液を加え、2時間攪拌し、その後で  $120^\circ\text{C}$ で乾燥し、 $500^\circ\text{C}$ で2時間焼成して、 $\text{CeO}_2$ の表面層と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の中心部を有し、これらの酸化物の重量に対して2重量%の $\text{Pt}$ を担持された触媒（「 $\text{Pt}$ （2重量%）／ $\text{CeO}_2$ 表面 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒」とする）を得た。試験で用いるために、この触媒を圧縮成型して1mm角のペレットにした。

#### 【0042】

【実施例2】  $\text{Pt}$ （2重量%）／ $\text{CeO}_2$ 表面 $\text{SiO}_2$ 触媒

アルミナゾルの代わりに、 $\text{SiO}_2$ を10重量%含むシリカゾルを用いた以外は実施例1と同様にして、 $\text{CeO}_2$ の表面層と $\text{SiO}_2$ の中心部を有し、これらの酸化物の重量に対して2重量%の $\text{Pt}$ を担持された触媒（「 $\text{Pt}$ （2重量%）／ $\text{CeO}_2$ 表面 $\text{SiO}_2$ 触媒」とする）を得た。尚、シリカゾルの等電点は約2.9であった。この触媒を、実施例1と同様に1mm角のペレットにして試験で用いた。

#### 【0043】

【比較例1】  $\text{Pt}$ （2重量%）／ $\text{CeO}_2$ 触媒

実施例1で用いたセリアゾルを  $120^\circ\text{C}$ で24時間にわたって乾燥し、得られた生成物を  $700^\circ\text{C}$ で5時間焼成して $\text{CeO}_2$ を得た。その後、実施例1と同様の方法を用いて、 $\text{Pt}$ を2重量%担持した $\text{CeO}_2$ 触媒（「 $\text{Pt}$ （2重量%）／ $\text{CeO}_2$ 触媒」とする）を得た。この触媒を、実施例1と同様に1mm角のペレットにして試験で用いた。

#### 【0044】

【比較例2】  $\text{Pt}$ （2重量%）／ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒

実施例1で用いたアルミナゾルを  $120^\circ\text{C}$ で24時間にわたって乾燥し、得られた生成物を  $700^\circ\text{C}$ で5時間焼成して $\text{Al}_2\text{O}_3$ を得た。その後、実施例1と同様の方法を用いて

、Ptを2重量%担持した $Al_2O_3$ 触媒（「Pt（2重量%）／ $Al_2O_3$ 触媒」とする）を得た。この触媒を、実施例1と同様に1mm角のペレットにして試験で用いた。

【0045】

【比較例3】Pt（2重量%）／ $CeO_2+Al_2O_3$ 触媒

比較例1及び2で得た $CeO_2$ と $Al_2O_3$ とを、CeとAlとのモル数の比が1：1になるようにして混合した。その後、実施例1と同様の方法を用いて、Ptを2重量%担持した $CeO_2$ と $Al_2O_3$ との混合触媒（「Pt（2重量%）／ $CeO_2+Al_2O_3$ 触媒」とする）を得た。この触媒を、実施例1と同様に1mm角のペレットにして試験で用いた。

【0046】

【比較例4】Pt（2重量%）／ $CeO_2$ 表面 $ZrO_2$ 触媒

アルミナゾルの代わりに、 $ZrO_2$ を10重量%含むジルコニアゾルを用いた以外は実施例1と同様にして、 $CeO_2$ の表面層と $ZrO_2$ の中心部を有し、これらの酸化物の重量に対して2重量%のPtを担持された触媒（「Pt（2重量%）／ $CeO_2$ 表面 $ZrO_2$ 触媒」とする）を得た。この触媒を、実施例1と同様に1mm角のペレットにして試験で用いた。

【0047】

【触媒評価】

下記の表1の組成のリッチ雰囲気ガスとリーン雰囲気ガスとを1分ごとに切り替えて、800℃で5時間にわたって耐久を行った。

【表1】

表1. 耐久ガス組成

	$N_2$ (%)	$CO_2$ (%)	NO (ppm)	CO (%)	$C_3H_6$ (ppmC)	$H_2$ (%)	$O_2$ (%)	$H_2O$ (%)
リッチガス	バランス	10	2200	2.80	2500	0.27	0.77	10
リーンガス	バランス	10	2200	0.81	2500	0	1.7	10

【0048】

下記の表2の組成の価評ガスを、400℃で20分間にわたって流通させ、その後で150℃まで温度を低下させることによって、実施例1及び2、並びに比較例1～4の触媒について性能を評価した。ここではそれぞれの試験において、合計ガス流量は6.0L／分であり、触媒量は1.5gであった。触媒の性能は、BET一点法による触媒比表面積（「SSA」とする）、-80℃でのCOパルス吸着法によるPt粒径、HC浄化率（出ガス中のHC濃度／入りガス中のHC濃度）が50%になる温度（「HC-T50」とする）について求めた。

【表 2】

表 2. 評価ガス組成

	N <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	NO (ppm)	CO (%)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppmC)	H <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)
ストイキ	バランス	10	1500	0.65	1000	0	0.7	5

【0049】

得られた触媒評価の結果を下記の表 3 に示す。

【表 3】

表 3. 800℃耐久後の触媒活性評価結果

	触媒	Ce : Al (モル比)	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Pt 粒径 (nm)	HC-T50 (°C)
実施例 1	Pt (2重量%) / CeO <sub>2</sub> 表面 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 触媒	50 : 50	121	1.3	216
実施例 2	Pt (2重量%) / CeO <sub>2</sub> 表面 SiO <sub>2</sub> 触媒	50 : 50	145	1.4	218
比較例 1	Pt (2重量%) / CeO <sub>2</sub> 触媒	100 : 0	8	6.2	325
比較例 2	Pt (2重量%) / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 触媒	0 : 100	130	24.2	356
比較例 3	Pt (2重量%) / CeO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 触媒	50 : 50	77	15.6	329
比較例 4	Pt (2重量%) / CeO <sub>2</sub> 表面 ZrO <sub>2</sub> 触媒	50 : 50	36	4.6	288

【0050】

この表 3 から明らかなように、実施例 1 及び 2 の本発明の触媒は、耐久後に単独のアルミナに相当する比較的大きい比表面積を有し、且つ小さい Pt 粒径を維持している。また実施例 1 及び 2 の本発明の触媒は、HC 50 % 浄化温度も比較的低く、低温から機能していることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図 1】 本発明の金属酸化物粒子の断面図である。

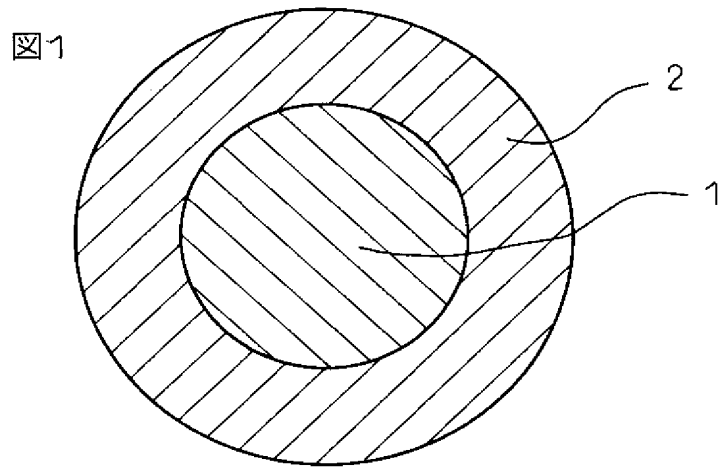
【符号の説明】

【0052】

- 1 … アルミナ及び／又はシリカに富む中心部
- 2 … セリアに富む表面層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 改良された耐熱性及びOSC能を有する排ガス浄化触媒及び金属酸化物粒子、並びにこの金属酸化物粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】 セリアのモル数よりもアルミナ及びシリカのモル数の合計が多い中心部（1）と、アルミナ及びシリカのモル数の合計よりもセリアのモル数が多い表面層（2）とを有する金属酸化物粒子、この金属酸化物粒子及びこの金属酸化物粒子に担持された貴金属を含む排ガス浄化触媒、並びにこの金属酸化物粒子の製造方法とする。

【選択図】 図1

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 3 2 0 7

19900827

新規登録

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

トヨタ自動車株式会社